

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Patent nr. 124115

Int. Cl. C 21 c 7/00 Kl. 18b-7/00

Patentsøknad nr. 815/68	Inngitt	4.3.1968
Løpedag	-	
Søknaden alment tilgjengelig fra		5.9.1969
Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt		6.3.1972
Patent meddelt	15.6.1972	
Prioritet begjært fra:	-	

Nippon Denko Co., Ltd.,
4, Ginza-Higashi-2-chome, Chuo-ku,
Tokyo, Japan.

Oppfinnere: Shiro Terado, 11-9, Oogimachi, Kanazawa-shi og
Koya Seki, Kamicho, Moroemachi, Kanazawa-shi,
Japan.

Fullmektig: Dr. ing. Harald Aarflot.

Fremgangsmåte for fremstilling av ferrosilicium
for anvendelse som noduleringsmaterial ved frem-
stilling av støpejern med sfæroidal grafitt.

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte for fremstilling av ferrosilisium som egner seg som tilsetningsmaterial ved fremstilling av støpejern med kulegrafitt, idet legeringen er i stand til å danne kulegrafitt i støpejern mer effektivt enn legeringer beskrevet i japansk patent nr. 24212/64, ved behandling med ferrosilisium av en kvalitet som i det vesentlige er lik kvaliteten av de i handelen forekommende ferrosilisiumlegeringer.

For å fremstille kulegrafitt-holdig støpejern er det i japansk patent nr. 300,442 foreslått en fremgangsmåte som er karakterisert ved å utsette et jernmaterial for en silisiumbehandling med ferrosilisium. Imidlertid er ikke alt ferrosilisium egnet for anvendelse ved en slik behandling. Som egnet ferrosilisium foreslår japansk

Kfr. kl. 18b-1/08, 40b-37/04

patent nr. 24212/64 legeringer som består av ikke mer enn 90% jern og 10 til 99% silisium som grunnbestanddeler, og som inneholder ikke mer enn 4% kalsium og ikke mer enn 10% aluminium - idet den samlede prosentmengde av kalsium multiplisert med 10 og prosentmengden av aluminium ikke er mindre enn 3 - ikke mer enn 0,05% kiselsyre eller silikat og forurensninger som uunngåelig finnes i disse legeringer.

Ferrosilisium brukt ved fremgangsmåten ifølge ovennevnte papanske patent nr. 300,442 ble hittil fremstilt ved innføring av klumper av en handels-ferrosilisium-legering i en med magnesiumoksyd føret Heroult-ovn, smelting av ferrosilisiumet i ovnen under tilsetning av et slaggdannende material bestående av brent kalk, dolomitt og fluoritt, henstand av det smeltede ferrosilisium, fjerning av slagget og endelig støping av det smeltede ferrosilisium i en støpeform. Kulegrafittholdig støpejern fremstilt med ferrosilisium som er oppnådd på den ovenfor beskrevne måte, har en strekkfasthet på 50 til 80 kg/mm². Strekkfastheten varierer imidlertid i stor grad fra ett støpejern til et annet, og det var ytterst vanskelig å fremstille ensartede støpejern med ønsket strekkfasthet. Da dessuten fremgangsmåten gjennomføres ved anvendelse av kaldt ferrosilisium som utgangsmaterial, var tapet av silisium på grunn av oksydasjon under smelteprosessen stort, og den tilgjengelige silisium-prosentmengde var aldri større enn 90%.

Oppfinnerne har derfor utført en rekke forsøk for å få en forbedret ferrosilisium-legering ved å bruke en fremgangsmåte bestående i å innføre smeltet konvensjonelt ferrosilisium fra en elektrisk ferrosilisium-smelteovn direkte i en Heroult-ovn, istedenfor å begynne prosessen med kaldt ferrosilisium, videre å tilsette slaggdannende material til det smeltede ferrosilisium, å la smelten henstå etter elektrisk oppvarming, å fjerne slagget og å støpe smelten i en støpeform. Denne metode er imidlertid upraktisk, da reaksjonen skrider frem med en uventet lav og uregelmessig hastighet og da strekkfastheten av støpejern fremstilt ved hjelp av de således oppnådde ferrosilisium-legeringer varierer fra 30 til 70 kg/mm², selv om prosessen har den fordel at kraftforbruket som er nødvendig for oppvarmingen reduseres drastisk og den disponible silisiumprosent økes til 95%.

Ved å studere årsaken for de ulemper som var forbundet med ovennevnte varmechargeringsmetode, fant man at disse ulemper skyldes utilfredsstillende kontakt mellom slaggdannende material og smeltet ferrosilisium. For å skaffe en tilfredsstillende kontakt mellom slaggdannende material og smeltet ferrosilisium har derfor oppfinnerne

utført videre forsøk i hvilke den smeltede blanding av ferrosilisium og slaggdannende material ble omrørt i en med brenselolje opphetet øse.

Det slaggdannende material ble nemlig innført i en øse fóret med et magnesiumoksydlag og oppvarmet inntil overflaten av magnesiumoksyd-fóringen ble rød. Deretter ble smeltet konvensjonelt ferrosilisium fra en elektrisk ferrosilisium-smelteovn hellet direkte i øsen, og umiddelbart deretter ble rå ved kastet i smelten i øsen for å bevirke utvikling av gassbobler. Etter å la smelten henstå og støpning av smelten, ble den oppnådde ferrosilisium-legering undersøkt, og det ble funnet at strekkfastheten av de kulegrafittholdige støpejern fremstilt med nevnte ferrosilisium-legering uten unntak var under 60 kg/mm^2 , skjønt analysen av metall- og slaggsammensetningen etter prosessen viste at det ble oppnådd tilfredsstillende kontakt mellom slaggdannende material og ferrosilisium.

Som resultat av dette forsøk ble det imidlertid funnet at ferrosilisium av den beskrevne art kunne fremstilles ved å innføre smeltet ferrosilisium i en øse og tilsette slaggdannende material. Det eneste gjenstående problem som måtte løses, var hvordan det smeltede ferrosilisium skulle omrøres. Oppfinnerne har utført ytterligere forsøk og kommet frem til foreliggende oppfinnelse.

Ifølge oppfinnelsen er det nemlig tilveiebragt en fremgangsmåte for fremstilling av ferrosilisium egnet til bruk som noduleringsmiddel ved fremstilling av kulegrafittholdig støpejern, som går ut på å anbringe et slaggdannende material som i hovedsaken består av brent kalk eller kalksten, i en øse fóret med basisk ildfast material, fortrinnsvis magnesiumoksyd, som inneholder en minimal mengde av silisiumoksyder, å opphete øsen inntil temperaturen på fóringsoverflaten utgjør ca. 1000°C , å innføre en smeltet ferrosilisium-legering i øsen, å holde smelten i øsen ved en temperatur ikke lavere enn 1500°C , å gi øsen en eksentrisk roterende bevegelse for å ryste smelten i øsen, å avbryte rystingen ved et punkt ved hvilket fargen av gnister fra smelten skifter fra rødt til blåhvitt mens smelten holdes ved en temperatur ikke lavere enn 1350°C , og etter at smelten har henstått en tid, å støpe smelten i en støpeform. Produktet som oppnåes ved den beskrevne fremgangsmåte, oppfyller de krav som stilles til ferrosilisium-legeringer i japansk patent nr. 24212/64, og støpejern fremstilt ved bruk av ferrosilisium-legeringen som noduleringsmiddel har strekkfastheter på 60 kg/mm^2 i støpt tilstand, med minimal uregelmessighet. Det er således mulig ifølge fremgangsmåten

i henhold til oppfinnelsen å fremstille et ferrosilisium som er en god tilsetningslegering som gjør det mulig å fremstille kulegrafittholdig støpejern med høy og ensartet strekkfasthet.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen som stammer fra den konvensjonelle prosess, som bruker Heroult-ovnen og som er beskrevet ovenfor, er karakterisert ved at omrøringen av smelten foregår ved hjelp av en rystebevegelse. Foreliggende oppfinnelse er kommet i stand ved omfattende industri-forsøk. For oppnåelse av tilfredsstillende resultater ifølge oppfinnelsen må fremgangsmåten gjennomføres således at følgende to betingelser er oppfylt:

1) Ildfast fôringsmaterial.

Det ildfaste fôringsmaterial som skal brukes velges blant de basiske ildfaste materialer som inneholder minimale mengder av silisiumdioksyd og aluminiumoksyd. Det foretrekkes derfor å bruke magnesiumoksyd og dolomitt som ildfaste materialer, men ikke aluminiumoksyd-sten. Basisiteten av det for fôringen brukte ildfaste material har stor innflytelse på den oppnådde legeringsevne til kulegrafittdannelse, da bruken av karbonholdig material vil forårsake en innføring av karbon, riktignok i små mengder, i den dannede legering, med den følge at legeringen etter støpningen har en tendens til å smuldre, selv om legeringens evne til kulegrafittdannelse ikke forandres, mens derimot hvis slagget etter reaksjonen er surt eller svakt basisk, kan man ikke vente at legeringen vil ha en tilfredsstillende evne til å danne kulegrafitt.

Bruken av basisk ildfast material, f.eks. av magnesiumoksyd, vil imidlertid tvinge fôringen til å reagere med silisium eller til å virke som slaggdannende material. For å hindre en erosjon av fôringen foretrekkes det derfor å bruke magnesiumoksyd-sten eller lignende som er motstandsdyktig mot erosjon som fôringsmaterial, istedenfor å bruke støpbare materialer som utsettes for erosjon.

2) Temperaturbetingelser.

Temperaturen i smelten etter at reaksjonen er avsluttet må ikke være lavere enn 1350°C . Når det gjelder legeringer hvis smeltepunkter ikke er lavere enn 1350°C , må den smeltede legering, etter at reaksjonen er avsluttet, ha en temperatur som ikke er lavere enn smeltepunktet, men allikevel en temperatur ved hvilken den smeltede legering har en betydelig fluiditet. Forsøksresultater har vist at en tilsetningslegering med ønsket evne til å danne kulegrafitt ikke kan oppnåes ved en temperatur i smelten som ikke er høyere enn 1350°C . Reaksjonen mellom slaggdannende material og ferrosilisiumet ifølge

oppfinnelsen er en intens endotermisk reaksjon, slik at temperaturen i den smeltede legering synker skarpt under reaksjonen. Derfor kan temperaturen i smeltet legering på 1350°C eller høyere ikke oppnåes når reaksjonen er avsluttet, med mindre den smeltede legering holdes ved en temperatur ikke lavere enn 1500°C før rysteoperasjonen. Når derfor en øse med kapasitet 1 tonn eller mindre skal brukes for å helle en smeltet legering med temperatur $1700\text{--}1800^{\circ}\text{C}$ i øsen i løpet av mindre enn 10 minutter, er det nødvendig å oppvarme øsen på forhånd ved hjelp av tilleggs-oppvarmningsmidler til en temperatur på ca. 1000°C omfattende det i øsen anbragte slaggdannende material.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen har store økonomiske fordeler sammenlignet med den konvensjonelle prosess, idet fremgangsmåten kan gjennomføres i løpet av meget kort tid, den disponible prosentmengde av silisium kan økes betydelig da silisium ikke går tapt ved oksydasjon slik dette skjer ved konvensjonelle prosesser, og den for oppvarming av legeringen nødvendige kraft er ikke lenger nødvendig på grunn av at materialene satses i varm tilstand. Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er særlig fordelaktig fordi det er mulig på stabil måte å oppnå ferrosilisium som tillater dannelsen av kulegrafitt-holdige støpejern med strekkfastheter på 60 kg/mm^2 eller mer, og videre fordi når fremgangsmåten drives under de samme betingelser, variasjoner av strekkfastheten av kulegrafitt-holdige støpejern fremstilt ved hjelp av legeringen kan minskes til en ønsket verdi, slik at det er mulig ved minimal vraking å fremstille ferrosilisium som egner seg for dannelsen av kulegrafitt-holdige støpejern med ønsket strekkfasthet. Tidligere kunne strekkfastheten av kulegrafitt-holdige støpejern bestemmes ved faktisk måling av strekkfastheten av et prøvestykke uttatt fra hver støpning. I henhold til oppfinnelsen er dette ikke nødvendig og produksjonen kan kontrolleres ved hjelp av en kontrolltavle. Det spares således betydelige kontrollomkostninger.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen skal i det følgende illustreres detaljert ved hjelp av et utførelseseksempel og vedlagte mikrofotografier som viser strukturen av kulegrafitt-holdige støpejern fremstilt ved hjelp av ferrosilisium ifølge oppfinnelsen som noduleringsmiddel.

EKSEMPEL.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen ble utført ved bruk av en øse med kapasitet 500 kg (beregnet på råjern) som var føret med magnesium-oksyd-sten. Først av alt ble overflaten av fóringen oppvarmet med

en brenseloljebrenner i 1 time før prosessen. 15 minutter etter at oppvarmningen var begynt, ble et slaggdannende material anbragt i øsen, og straks etter ble forbrenningstemperaturen til brenseloljen hevet ved å blande oksygen med komprimert luft i brenneren for å øke temperaturen på fóringsoverflaten. Da temperaturen på overflaten av fóringen sted over 1000°C , ble smeltet konvensjonelt ferrosilisium innført i øsen. Brenneren ble fjernet da mengden av smeltet ferrosilisium i øsen nådde ca. 300 kg, og en rysteinnetning for øsen ble straks satt i drift for å rotere øsen langs en horisontal, sirkulær bane med diameter 90 mm og med hastighet 92 omdreininger pr. minutt. Øsen ble beveget frem og tilbake i banen på en slik måte at den roterte i 7 sekunder i én retning, og etter at den var holdt ubevegelig i 1,5 sekunder, ble den rotert i motsatt retning i 7 sekunder. I mellomtiden skiftet fargen av gnister som kom fra det indre av øsen sammen med hvit røyk, fra rødt til blåhvitt, og øsebevegelsen ble stanset ved dette punkt. Øsen ble holdt stille og etter at overflatelaget av slagget var størknet, ble øsen rettet i hellende stilling og smelten hellet fra øsen med en støpeform gjennom et hull dannet i den nedre del av det størknede slag. Denne fremgangsmåte ble gjentatt under bruk av forskjellige slaggdannende materialer i forskjellige mengder, og resultatene er angitt i den følgende tabell.

Ved å bruke det således fremstilte ferrosilisium som noduleringsmiddel ble kulegrafittholdige støpejern dannet og strekkfastheten av de individuelle kulegrafittholdige støpejern målt på følgende måte:

I en basisk lysbueovn med kapasitet 50 kg ble 50 kg stålskrapsatset og smeltet under tilsetning av karbon i en slik mengde at karbon-innholdet i smelten etter at slagget var fjernet sank til 3,8-4%. Smelten ble tilsatt et basisk flussmiddel for reduksjon av raffinering og deretter 800 g av en ferrosilisium-legering som skulle undersøkes. Det resulterende smeltede metall ble støpt i temperaturområdet fra 1470 til 1500°C . Det smeltede metall ble også hellet i en separat øse i en mengde på 10 kg, og etter tilsetning til smelten av 300 g av ferrosilisium-legeringen som skulle undersøkes, ble det smeltede metall straks støpt til en stapelblokk med en veggtykkelse på 40 mm for å danne et prøvestykke ifølge Japanese Industrial Standards nr. 4 på hvilket man målte strekkfastheten av det kulegrafittholdige støpejern.

I tabellen ble forsøk i kategori I til og med VI utført med et ferrosilisium inneholdende ca. 70% silisium, og forsøk i kategori VII

ble utført med metallisk silisium inneholdende ca. 98% silisium. Forsøk i kategori VI ble utført under omrøring av det smeltede metall ved hjelp av gasser uten å ryste øsen, og gassene ble dannet ved å kaste rå ved ned i det smeltede metall. I disse tilfelle var strekkfastheten av de dannede støpejern ikke høyere enn 60 kg/mm^2 , dvs. lavere enn strekkfastheten av støpejern ved de andre forsøk. Dette beviser at det er nødvendig med rysting. Forsøk nr. 3 og 4 i kategori II er representative for mange forsøk som har bevist at strekkfastheter på 60 kg/mm^2 eller høyere ikke kan ventes når temperaturen i det smeltede metall etter rystingen ikke er høyere enn 1350°C . Strukturen av de kulegrafittholdige støpejern fra forsøk 1 og 6 er vist i vedlagte mikrofotografier i en forstørrelse 120x.

124115

Kategori	For-søk nr.	Analyse av smeltet metall (%)						Sammensetning (kg)				
		Si		Ca		Al		Metall	Slaggdannende material			Fluorid
		Før behandling	Etter behandling	Før behandling	Etter behandling	Før behandling	Etter behandling		Brent kalk	Aluminium-oksyd		
I	1	68,7	67,4	0,11	1,22	0,22	0,65	275	15,6	7,5		6,9
	2	71,0	68,8	0,44	1,34	0,44	0,72	245	15,6	7,5		6,9
	3	72,9	70,6	1,10	1,45	0,39	2,21	335	18	9		3
II	4	67,2	68,5	0,88	1,36	0,64	1,96	255	18	9		3
	5	64,5	64,4	0,08	0,88	0,40	1,48	235	18	karbonpulver ₂		
III	6	69,1	69,1	1,02	1,31	0,77	1,74	350	18	karbonpulver ₂		
	7	70,2	71,4	0,32	1,52	0,82	0,98	265	20			
IV	8	71,8	71,4	0,31	0,55	0,60	0,58	290	20			
	9	71,8	71,0	0,38	0,52	0,67	0,59	275	10			
	10	69,7	66,7	1,15	1,48	0,49	0,90	275	20			
V	11	68,7	67,4	1,48	1,48	0,74	0,96	300	kalkstein ₂₀			
	12	71,2	69,6	1,01	1,23	0,68	1,34	175	11	4,4		4,6
VI	13	69,3	67,5	0,87	1,96	0,67	1,87	109	30	5		
	14	98,5	97,5	0,15	0,90	0,10	0,53	300	20			3
VII	15	98,2	97,2	0,20	1,02	0,08	0,61	310	20			3

124115

Kategori	Forsøk nr.	Rystetid (min.)	Temperatur av smeltet metall (°C)		Strekkefasthet (kg/mm ²)
			Før behandling	Etter behandling	
I	1	5	1580	1365	72,4
	2	3	1545	1380	74,0
II	3	3	1450	1340	56,2
	4	5	1510	1360	60,2
III	5	2	1620	1430	69,3
	6	5	1590	1400	61,7
IV	7	4	1630	1445	73,5
	8	4	1600	1440	70,7
V	9	4	1570	1430	65,2
	10	4	1595	1420	63,7
	11	4	1650	1380	63,9
VI	12	-	1470	1370	52,4
	13	-	1580	1490	35,5
VII	14	2	1580	1470	71,3
	15	2	1610	1480	74,0

Bemerkninger:

nr. 12 Smeltet metall ble rystet i 3 min.
ved å kaste grønn ved ned i metallet.

nr. 13 Smeltet metall ble rystet i 5 min
ved å kaste grønn ved ned i metallet.

P a t e n t k r a v :

Fremgangsmåte for fremstilling av ferrosilisium som inneholder 70-90% silisium, mellom 0,8 og 1,5% kalsium og mellom 0,8 og 2% aluminium, idet resten er jern, til bruk som noduleringsmiddel ved fremstilling av kulegrafittholdig støpejern, k a r a k t e r i - s e r t v e d følgende trinn:

å anbringe slaggdannende material som hovedsakelig består av brent kalk eller kalksten, i en øse fóret med et basisk ildfast material, fortrinnsvis magnesiumoksyd, inneholdende en minimal mengde silisiumoksyder,

å opphete øsen til temperaturen på fóringsoverflaten er steget til ca. 1000°C ,

å innføre smeltet ferrosilisium i øsen,

å holde det smeltede metall i øsen ved en temperatur ikke lavere enn 1500°C ,

å utsette det smeltede metall i øsen for en rystebevegelse ved å dreie øsen eksentrisk,

å fortsette rysteoperasjonen til reaksjonen er avsluttet, mens temperaturen i det smeltede metall holdes ved en slik verdi at det smeltede metall har en temperatur ikke lavere enn 1350°C når reaksjonen er avsluttet, og

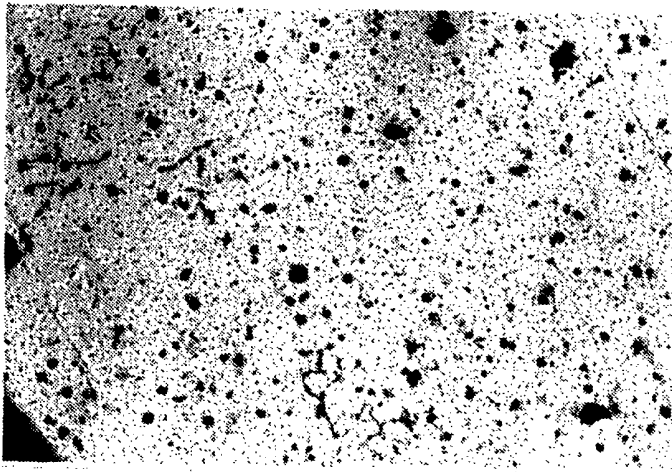
å støpe det smeltede metall i en støpeform.

Anførte publikasjoner:

Norsk patent nr. 91.159
Fransk patent nr. 1.325.801

124115

No. 1



No. 6

